Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy

مقاله پژوهشی

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران
سال سی و دوم، شمارۀ چهارم، زمستان ۱۴۰۳، از صفحۀ ۶۶۹ تا ۶۸۲

کانی‌شناسی باطله‌های کارخانه فرآوری سنگ آهن چادرملو از دیدگاه فرآوری

امیرحسین جوی‌پا[۱]، مهدی ایران‌نژاد[*۱]، اکبر مهدیلو[۱، ۲]، رضا کوچک‌زاده [۳]، شیوا نظری [۱]

۱ - دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۲ - دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
۳ - مدیرعامل شرکت توسعه معادن میراث کویر، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۱/۲۸، نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۲/۲۹)

چکیده: باطله کارخانه فرآوری سنگ‌آهن چادرملو به روش مغناطیسی پس از پرعیارسازی به روش شناورسازی منجر به کنسانتره آپاتیت می‌شود که پس از انحلال برای تولید اسید فسفریک استفاده می‌گردد. تجزیه محلول واحد تولید اسید فسفریک نشان می‌دهد که محلول دارای ppm ۷۵ آرسنیک و حدود ppm ۳۱۳ عناصر خاکی نادر است. به منظور شناسایی خاستگاه آرسنیک و عناصر خاکی نادر، باطله جداکننده مغناطیسی شدت بالا به عنوان خوراک شناورسازی، کنسانتره و باطله شناورسازی به روش‌های پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنجی‌های فلئورسانس پرتوی ایکس (XRF)، پلاسمای جفت شده القایی (ICP) و با میکروسکوپ‌های الکترونی مجهز به طیف‌سنج‌های تفکیک طول موج پرتوی ایکس (WDX) و پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) از نظر کانی‌شناسی بررسی شدند. نتایج نشان داد که کنسانتره دارای ۳۵/۶ درصد P_2O_5 بوده و بیشتر از کانی فلوئور آپاتیت و مقدار کمی دولومیت و کلسیت تشکیل شده است. طیف‌سنجی ICP نشان داد که مقدار آرسنیک و عناصر خاکی نادر در کنسانتره آپاتیت به ترتیب حدود ppm ۳۴۵ و بیش از ppm ۵۰۰۰ است. با بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی مشخص گردید که بخشی از عناصر خاکی نادر به صورت جایگزینی کلسیم در شبکه فلوئور آپاتیت قرار گرفته‌اند و بخش دیگر به صورت کانی مونازیت با اندازه کمتر از ۲۰ میکرون هستند. همچنین بر اساس این بررسی‌ها، به نظر می‌رسد که آرسنیک به صورت جانشینی فسفر در شبکه کانی‌های فلوئور آپاتیت و مونازیت حضور دارد؛ از این رو، بازیابی عناصر خاکی نادر و آرسنیک پیش از انحلال کنسانتره آپاتیت ممکن نبوده و ضروری است که نخست عناصر خاکی نادر از محلول به دست آمده از انحلال کنسانتره آپاتیت با یک روش مناسب بازیابی شده و سپس آرسنیک به روش ترسیب از محلول جدا شود.

واژه‌های کلیدی: *آرسنیک؛ عناصر خاکی نادر؛ فسفات؛ فلوئور آپاتیت؛ مونازیت؛ اسید فسفریک.*

مقدمه

بسیاری از معادن آهن دارای ناخالصی فسفر هستند که در پرعیارسازی کانسنگ آهن به روش‌های مغناطیسی به بخش باطله (محصول غیرمغناطیسی) منتقل می‌شود. در بعضی از این معادن، با توجه به مقدار بالای فسفر ازیکسو و حجم زیاد باطله‌های غیرمغناطیسی از سوی دیگر، این باطله‌ها برای تهیه فسفات استفاده می‌شوند [۱-۴]. هرچند کانسار فسفات اسفوردی در بافق یزد که از نوع آذرین است را می‌توان شاخص‌ترین معدن کشف شده ایران با ۱۶/۵ میلیون تن سنگ فسفات با عیار ۱۳/۹ درصد P_2O_5 دانست [۵]،[۶] ولی برخی از معادن بزرگ آهن چون چغارت، چادرملو و میشدوان، سه چاهون، چاه گز و لکه سیاه دارای باطله‌هایی با مقادیر قابل توجهی فسفر و دارای پتانسیل تولید ترکیب‌های باارزش فسفر هستند [۸،۷،۴،۳]. منابع فسفر از منابع معدنی حیاتی،

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۲۱۸۵۱۰۳، پست الکترونیکی: iranajad@aut.ac.ir

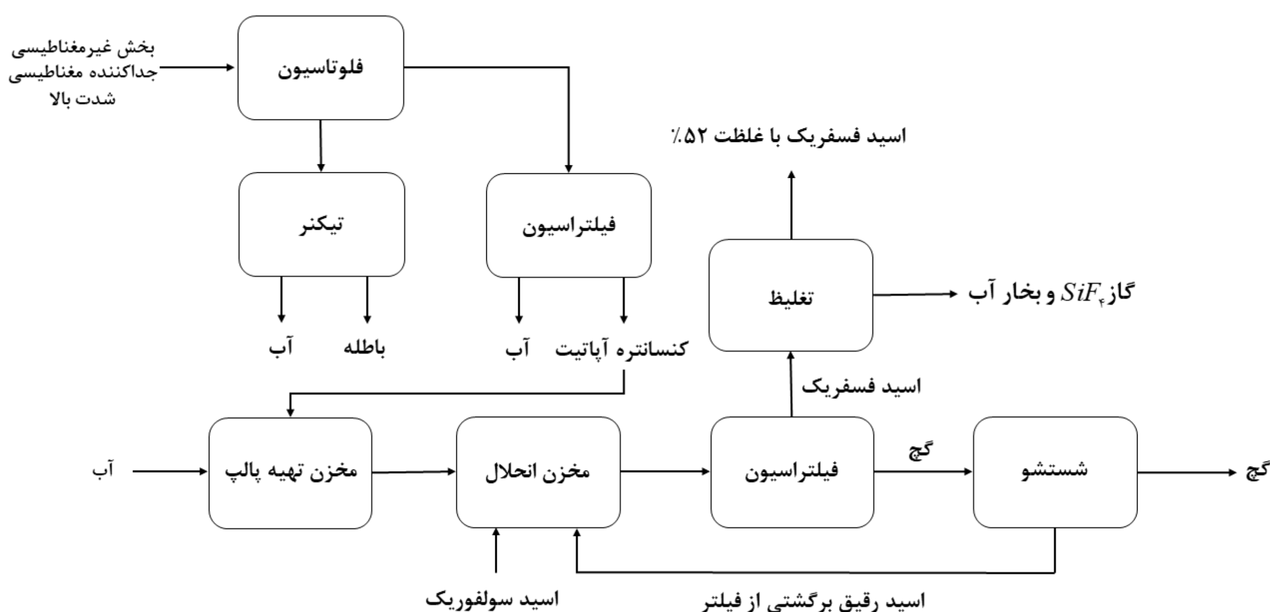
[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]

تجدیدناپذیر و غیرقابل بازیافت هستند و فسفر نیز از مهم‌ترین عناصر سطح زمین بوده که برای ادامه حیات همه موجودات زنده ضروری است. فسفر به دلیل واکنش‌پذیری زیاد، اغلب به صورت فسفات در طبیعت یافت می‌شود [۹-۱۱].

مهم‌ترین کانی اقتصادی فسفر آپاتیت بوده که فراوان‌ترین کانی فسفاتی است و به دلیل پایداری در شرایط مختلف در سنگ‌های آذرین، رسوبی و دگرگونی یافت می‌شود. فرمول عمومی آپاتیت به صورت $Ca_5(YO_4)_3X$ است که Cl، F و OH می‌توانند جایگزین X شوند و به ترتیب کلروآپاتیت، فلوئور آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت تشکیل شود. همچنین به‌جای Y، یون‌های P^{5+}، As^{5+} و V^{5+} می‌توانند قرار گیرند [۱۵-۱۲]. افزون بر این‌ها، عناصر دیگر نیز می‌توانند در ساختار آپاتیت جایگزین شوند، به طوریکه تا کنون حدود ۴۰ کانی از این گونه شناخته شده‌اند [۱۵]. آپاتیت با توجه به کاربردهای متنوع نقش بسیار موثری در پیشرفت فناوری مدرن ایفا کرده است. این کانی دارای کاربردهای فراوانی در صنایع شیمیایی (مانند اسید فسفریک)، دندانپزشکی، داروسازی، زنگ زداها، مواد افزودنی برای سوخت موتور، روان کننده‌ها، تهیه کودهای شیمیایی، حشره‌کش‌ها و دیگر سموم است [۱۶].

افزون بر اهمیت صنعتی و اقتصادی ترکیب‌های فسفر و منابع فسفاته، گاهی منابع فسفات دربردارنده کانی آپاتیت دارای مقادیر قابل‌توجهی از عناصر نادر هستند [۱،۴،۷،۸ ۱۷-۲۰] که ارزش این منابع را دوچندان می‌کنند. هرچند باستنازیت، $(Ce, La)CO_3F$، مونازیت، $(Ce, La, Y, Th)PO_4$ و زینوتیم، YPO_4، مهم‌ترین کانی‌های عناصر خاکی نادر هستند، ولی با توجه به محدودیت منابع آن‌ها، بخش عمده عناصر نادر به عنوان محصول جانبی از مواد پر عیار آپاتیت تهیه می‌شوند [۲۱]. در کانسارهای فسفات ایران چون چادرملو، چغارت، سه چاهون، اسفوردی، چاه گز، میشدوان که اغلب به صورت ذخایر اکسید آهن- فسفات شناخته شده‌اند و در ایران مرکزی قرار دارند، نیز حضور عناصر نادر گزارش شده است [۳، ۴، ۷، ۸، ۹، ۱۹، ۲۲-۲۶]. با توجه به کاربردهای راهبردی عناصر نادر و ارزش اقتصادی آن‌ها، ضرورت تولید این عناصر در کشور اهمیت به سزایی دارد. با این وجود، هنوز این عناصر در مقیاس صنعتی در کشور تولید نشده‌اند و بیشتر امکان تولید آن‌ها در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شده است. روشن است که بررسی امکان تولید این عناصر نیازمند بررسی‌های کانی‌شناسی دقیق منابع فسفاته از دیدگاه فرآوری است.

از جمله بزرگ‌ترین ذخایر آهن-فسفات در ایران کانسار سنگ‌آهن چادرملو است که با تولید سالانه ۱۰/۵ میلیون تن کنسانتره آهن نقش مؤثری در صنعت فولاد کشور دارد. کاواک اصلی معدن از سه توده تشکیل شده که شامل توده‌های مرکزی، جنوب شرقی و غربی است. بر پایه داده‌های زمین شیمیایی، در بین این سه توده، توده‌های مرکزی و جنوب شرقی دارای مقدار فسفر زیاد تا متوسط یا به اصطلاح پرفسفر تا متوسط فسفر (با بیشتر از ۱ درصد) هستند، اما توده غربی به طور عمده کم فسفر تا متوسط فسفر (با ۰/۵ تا ۱ درصد) است. این معدن شامل دو نوع کانسنگ اکسیدی و غیراکسیدی است که سیلیس و فسفر از جمله باطله‌های همراه کانسنگ محسوب می‌شوند [۲۷، ۲۸]. بخش غیرمغناطیسی جداکننده‌های مغناطیسی شدت بالا در کارخانه فرآوری کانسنگ آهن چادرملو به عنوان باطله، پس از پرعیارسازی به روش شناورسازی منجر به تولید کنسانتره آپاتیت می‌شود که خوراک واحد تولید اسید فسفریک را تامین می‌کند. شمای عملیات واحدهای شناورسازی و انحلال در شکل ۱ نشان‌داده شده است. تجزیه محلول به دست آمده از انحلال کنسانتره آپاتیت نشانگر حضور مقدار قابل‌توجهی آرسنیک و عناصر خاکی نادر در آن است. بخشی از این آرسنیک به بخش باطله منتقل شده و باعث بروز مشکل‌های زیست‌محیطی می‌شود و بخشی از آن نیز ممکن است به محصول اسید فسفریک راه یابد. عناصر خاکی نادر موجود در محلول نیز با انتقال به اسید فسفریک و باطله به هدر می‌روند. از این رو، در این پژوهش، خاستگاه آرسنیک و عناصر خاکی نادر در کنسانتره آپاتیت شناسایی شده و نیز روش‌های مناسب برای حذف و یا برداشت آن‌ها پیشنهاد می‌گردد. به این منظور، نمونه‌هایی از خوراک، کنسانتره و باطله شناورسازی تهیه و با طیف‌سنجی فلئورسانس پرتوی ایکس (XRF)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، تجزیه شیمیایی به روش طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) و با میکروسکوپ‌های الکترونی مجهز به طیف‌سنج های تفکیک طول موج پرتوی ایکس (EDX) و پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (WDX) بررسی شده‌اند.



شکل ۱ شمای ساده شده عملیات واحدهای شناورسازی و انحلال آپاتیت.

روش بررسی

هرچند هدف این پژوهش شناسایی کنسانتره آپاتیت و چگونگی حضور عناصر خاکی نادر و آرسنیک در آن بود، ولی به منظور بررسی چگونگی توزیع این عناصر در سایر بخش‌های مدار شناورسازی، نمونه‌هایی از خوراک، کنسانتره و باطله مدار شناورسازی آپاتیت برداشت و بررسی شد. همچنین نمونه‌هایی از محلول به دست آمده از انحلال کنسانتره آپاتیت در واحد تولید اسید فسفریک تهیه و بررسی گردید (جدول ۱).

برای تعیین ترکیب شیمیایی نمونه‌های جامد تهیه شده از خوراک، باطله و کنسانتره آپاتیت از طیف‌سنج XRF مدل X Unique II ساخت شرکت فیلیپس و برای تعیین فازهای اصلی کانی‌شناسی از دستگاه XRD مدل PW1800 فیلیپس استفاده شد. برای بررسی ریختار و ریزساختار کانی‌ها و نیز ناخالصی شبکه‌ای آپاتیت از میکروسکوپ الکترونی مدل XL 30 شرکت فیلیپس مجهز به طیف‌سنج WDX استفاده شد. همچنین نمونه‌هایی از کنسانتره آپاتیت تهیه شده از باطله‌های بخش غیرمغناطیسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل QUANTA 200 مجهز به طیف‌سنج EDX مدل Silicon Drift 2017 بررسی شدند. در هر دو این دستگاه‌ها، تصویربرداری با آشکارسازی (الکترون‌های پس پراکنده BSE) انجام شد. همچنین برای شناسایی و تعیین مقدار عناصر کمیاب موجود در خوراک، باطله و کنسانتره آپاتیت مدار شناورسازی و نمونه‌های محلول از طیف‌سنج ICP مدل Agilent 735 استفاده گردید.

نتایج

تجزیه شیمیایی

طیف‌سنجی XRF

نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های تهیه شده از خوراک، کنسانتره و باطله مدار شناورسازی در جدول ۲ ارائه شده است. خوراک شناورسازی دارای حدود ۹/۶ درصد P_2O_5 است که پس از پرعیارسازی مقدار آن در کنسانتره به حدود ۳۵/۹ درصد می‌رسد. از ناخالصی‌های عمده موجود در خوراک می‌توان به SiO_2 و Fe_2O_3 اشاره کرد. آهن موجود در خوراک مربوط به کانی‌های اکسیدی آهن است که در پرعیارسازی آهن وارد باطله شده‌اند. البته بخش عمده آهن طی شناورسازی آپاتیت به باطله راه‌یافته است. از ناخالصی‌های موجود در کنسانتره نیز می‌توان به CaO، SiO_2 و MgO اشاره کرد. همچنین در کنسانتره حدود ۰/۵ درصد فلوئور حضور دارد که در خوراک و باطله دیده نمی‌شود. حدود ۰/۰۳ درصد نیز اکسید آرسنیک در کنسانتره وجود دارد. نکته دیگر حضور برخی از عناصر خاکی نادر چون سریم، لانتانیم، ایتریم، نئودمیم و گادولینیم در نمونه‌های مختلف بوده که مقدار آن در کنسانتره آپاتیت بیشتر از خوراک و باطله است. این نتایج نشانگر وجود رابطه مستقیم کانی آپاتیت با آرسنیک و عناصر خاکی نادر است. به منظور بررسی دقیق‌تر حضور عناصر خاکی نادر و آرسنیک، نمونه‌های نام برده با طیف‌سنجی ICP تجزیه شیمیایی شدند.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]

جدول ۱ نتایج ICP-OES محلول واحد تولید اسید فسفریک.

نام عنصر	Fe	As	Nd	Ce	La	Y
مقدار (ppm)	۱۰۸۱۹	۷۵	۸۰	۱۸۳	۶۵	۹۰

جدول ۲ نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های تهیه شده از خوراک، کنسانتره و باطله به روش XRF

نمونه	خوراک		کنسانتره		باطله	
ترکیب	درصد وزنی (٪)	خطای استاندارد	درصد وزنی (٪)	خطای استاندارد	درصد وزنی (٪)	خطای استاندارد
SiO_2	۳۱٫۶۰	۰٫۲۰	۰٫۹۰	۰٫۰۴	۳۵٫۳۰	۰٫۲۰
Al_2O_3	۳٫۸۴	۰٫۰۹	۰٫۱۴	۰٫۰۱	۴٫۳۷	۰٫۱۰
Fe_2O_3	۲۳٫۰۰	۰٫۲۰	۱٫۲۹	۰٫۰۵	۲۷٫۵۰	۰٫۲۰
CaO	۱۶٫۸۰	۰٫۲۰	۵۵٫۲۰	۰٫۲۰	۱۳٫۰۰	۰٫۲۰
Na_2O	۰٫۴۳	۰٫۰۲	۰٫۰۵	۰٫۰۱۲	۰٫۵۶	۰٫۰۳
K_2O	۰٫۷۵	۰٫۰۴	۰٫۰۱	۰٫۰۰۱	۰٫۸۹	۰٫۰۴
MgO	۴٫۶۰	۰٫۱۰	۱٫۴۹	۰٫۰۶	۵٫۲۰	۰٫۱۰
TiO_2	۰٫۴۱	۰٫۰۲	۰٫۰۶۴	۰٫۰۰۵	۰٫۴۷	۰٫۰۳
MnO	۰٫۱۲	۰٫۰۱	۰٫۱۰	۰٫۰۰۸	۰٫۱۳	۰٫۰۱
P_2O_5	۹٫۶۰	۰٫۱۰	۳۵٫۹۰	۰٫۲۰	۴٫۸۰	۰٫۱۰
SO_3	۱٫۹۷	۰٫۰۶	۰٫۳۰	۰٫۰۲	۰٫۴۸	۰٫۰۳
F	-	-	۰٫۵۲	۰٫۱۵	-	-
As_2O_3	۰٫۰۰۶	۰٫۰۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۰۳	-	-
Y_2O_3	۰٫۰۳	۰٫۰۰۲	۰٫۱۳	۰٫۰۱	۰٫۰۲	۰٫۰۰۲
CeO_2	۰٫۰۷	۰٫۰۰۶	۰٫۴۰	۰٫۰۲	۰٫۰۴	۰٫۰۰۳
La_2O_3	۰٫۰۴۵	۰٫۰۰۴	۰٫۱۸	۰٫۰۱	۰٫۰۳	۰٫۰۰۳
Nd_2O_3	۰٫۰۲	۰٫۰۰۲	۰٫۱۳	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰٫۰۰۱
Gd_2O_3	-	-	۰٫۰۱۴	۰٫۰۰۴	-	-
L.O.I	۶٫۴۴	-	۲٫۸۶	-	۶٫۸۶	-
سایر	۰٫۲۷	-	۰٫۳۳	-	۰٫۳۴	-

طیف‌سنجی ICP

نتایج تجزیه نمونه‌های خوراک، کنسانتره و باطله به روش ICP-OES در جدول ۳ ارائه شده است. چنانکه دیده می‌شود، بیشتر عناصر خاکی نادر شامل سریم، لانتانیم، نئودیمیم، ایتریم، گادولینیم، دیسپرسیم، پریم و ساماریم در نمونه‌ها حضور دارند که مقدار چهار عنصر نخست بیشتر از سایر آنهاست. پس از فرآیند شناورسازی، مقدار عناصر خاکی نادر در کنسانتره آپاتیت در مقایسه با خوراک حدود سه برابر افزایش‌یافته است. از آنجا که کنسانتره حدود ۱۸ درصد وزنی خوراک را شامل می‌شود، حدود ۶۰ درصد از عناصر خاکی نادر به کنسانتره راه یافته‌اند. از بین عناصر خاکی نادر موجود در کنسانتره آپاتیت، سریم با بیش از ppm ۲۰۰۰، لانتانیم با حدود ppm ۱۲۳۱، ایتریم با ppm ۵۸۵ و نئودیمیم با ppm ۵۵۸ بیشتر مورد توجه هستند. مجموع عناصر خاکی نادر موجود در خوراک شناورسازی حدود ppm ۲۰۹۶ است که پس از شناورسازی مجموع مقدار آن‌ها در کنسانتره به بیش از ppm ۵۱۵۳ می‌رسد. از دیگر عناصر مورد توجه در محلول ورودی واحد تولید اسید فسفریک، آرسنیک بوده که مقدار آن در خوراک شناورسازی ppm ۱۰۳ است که پس از جدایش به روش شناورسازی، مقدار آن در کنسانتره حدود سه برابر شده و به ppm ۳۰۷ می‌رسد؛ از این رو، نتایج نشان می‌دهند که مقدار عناصر خاکی نادر، آرسنیک و باریم در کنسانتره آپاتیت افزایش یافته و این نشانگر جدایش نیافتن آن‌ها از کانی آپاتیت است. این در حالی است که مقدار بقیه عناصر در کنسانتره کاهش‌یافته است و این نشان می‌دهد که سایر کانی‌های موجود طی فرآیند شناورسازی از آپاتیت جدا شده و به باطله منتقل شده‌اند.

کانی‌شناسی با XRD

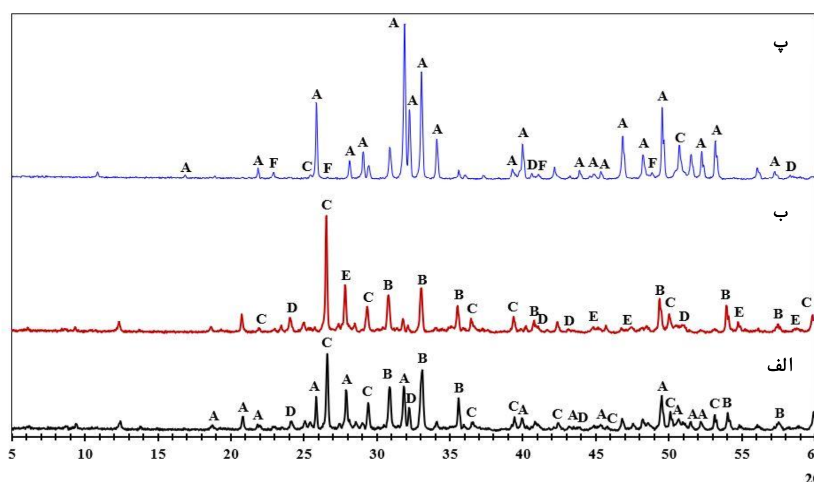
الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های خوراک، کنسانتره و باطله شناورسازی آپاتیت در شکل ۲ نشان داده شده است. کانی‌های اصلی موجود در خوراک ورودی شامل فلوئور آپاتیت

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]

($Ca_5(PO_4)_3F$)، هماتیت (Fe_2O_3)، کوارتز (SiO_2) و دولومیت ($(CaMg(CO_3)_2)$) هستند. در باطله، کانی‌های هماتیت (Fe_2O_3)، کوارتز (SiO_2)، آلبیت ($NaAlSi_3O_8$) و دولومیت ($CaMg(CO_3)_2$) شناسایی شدند. در کنسانتره، فلوئور آپاتیت، کانی اصلی است که با مقدار کمی کانی‌های دولومیت، کوارتز و کلسیت همراهی می‌شود. براساس نتایج XRD و XRF، مقدار کانی فلوئور آپاتیت در خوراک، کنسانتره و باطله به ترتیب حدود ۲۰، ۸۵ و ۶ درصد است. در الگوهای XRD، هیچ کانی مربوط به عناصر خاکی نادر، آرسنیک و باریم دیده نشد. این به این معنی است که یا هیچ کانی مستقل دربردارنده این عناصر در نمونه‌ها وجود ندارد و یا مقدار آن‌ها کمتر از حد آشکارسازی دستگاه XRD است. برای روشن شدن موضوع نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی بررسی شدند.

جدول ۳ نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های تهیه شده از خوراک، کنسانتره و باطله به روش ICP-OES.

نمونه / عنصر (ppm)	خوراک	کنسانتره	باطله
Al	۲۹۵۵۳	۲۱۶۷	۳۳۷۷۶
As	۱۰۳	۳۴۵	۵۰
Ba	۵۹۸٫۷	۱۱۶۵٫۶	۴۶۰٫۵
Ce	۹۹۵٫۲۳	>۲۰۰۰	۴۷۸٫۵۳
Dy	۳۳٫۸	۱۱۵	۱۳٫۴
Fe	>٪۵	۳۵۶۹	>٪۵
Gd	۵۱٫۳	۱۷۲	۲۲
K	۸۵۸۵	۱۱۲	۹۹۹۷
La	۳۹۶٫۰۹	۱۲۳۰٫۸۱	۱۹۵٫۳۶
Mg	۲۵۳۲۲	۷۱۷۶	۳۰۵۰۹
Mn	۱۷۴۱	۶۹۱	۱۱۹۰
Na	۸۴۹۴	۶۷۹	۱۰۴۰۰
Nd	۳۳۱	۵۵۸	۱۱۱
P	۳۹۵۷۹	>۵٪	۱۱۴۰۴
Pr	۹۸٫۷	۳۰۷	۴۳٫۶
S	۳۷۳۸	۱۲۰۹	۴۱۰۸
Sm	۵۷٫۹	۱۸۵	۲۵٫۴
Sr	۱۴۰٫۳	۳۳۲٫۸	۹۴٫۳
Ti	۱۳۹۵	۸۱	۲۰۲۸
V	۳۴۹	۳۲	۴۳۷
Y	۱۶۵٫۹	۵۸۵٫۱	۶۶٫۵
Ca	>۵٪	>۵٪	>۵٪
سایر	۳۹۲٫۹۴	۳۴۰٫۵۱	۴۴۲٫۵۵
مجموع عناصر خاکی نادر	۲۰۹۶	>۵۰۰۰	۹۵۶

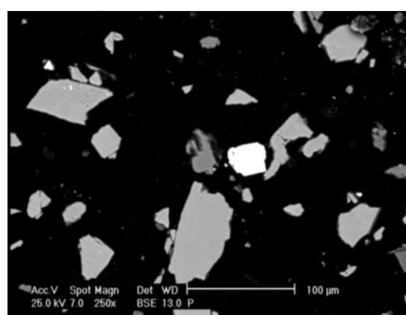


شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس الف) خوراک، ب) باطله و پ) ماده عیار ($A: Ca_5(PO_4)_3$)(آپاتیت)، $B: Fe_2O_3$(هماتیت)، $C: SiO_2$ (کوارتز)، $D: CaMg(CO_3)_2$(دولومیت)، $E: NaAlSi_3O_8$ (آلبیت)، $F: CaCO_3$(کلسیت).

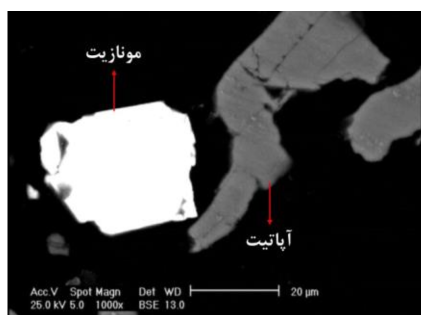
[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]

بررسی با میکروسکوپ الکترونی

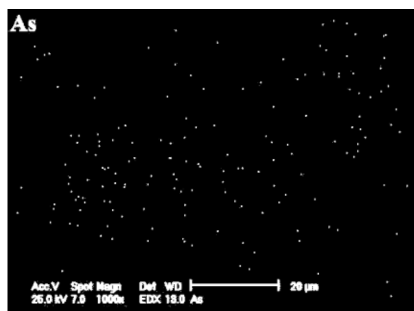
به منظور تعیین چگونگی حضور عناصر خاکی نادر، آرسنیک و باریم در کنسانتره آپاتیت، نمونه‌هایی از آن با میکروسکوپ الکترونی مجهز به طیف‌سنج‌های WDX و EDX بررسی شدند که نتایج آن در شکل‌های ۳ و ۴ آورده شده است. در تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی از آشکارساز BSE استفاده شد. در تصاویر تهیه شده با این آشکارساز، فازها یا کانی‌های سنگین به صورت روشن دیده می‌شوند. با کاهش متوسط عدد اتمی فاز یا کانی از روشنی آن در تصویر کاسته می‌شود.



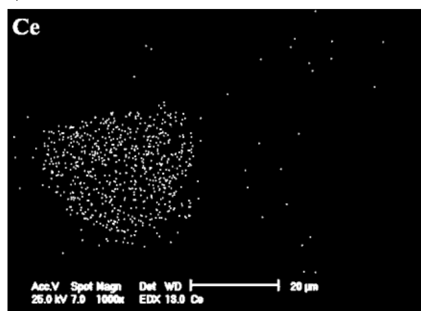
الف



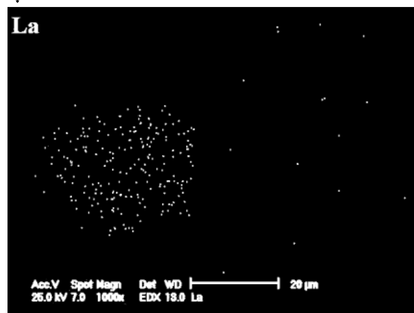
ب



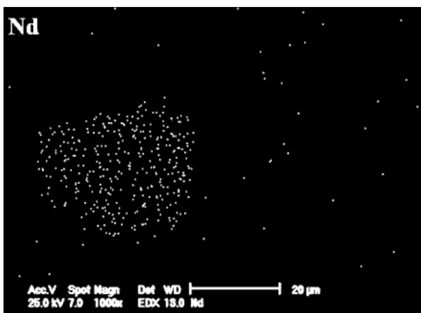
پ



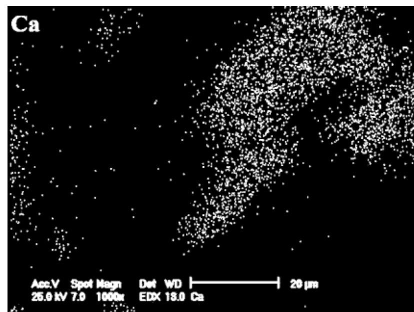
ت



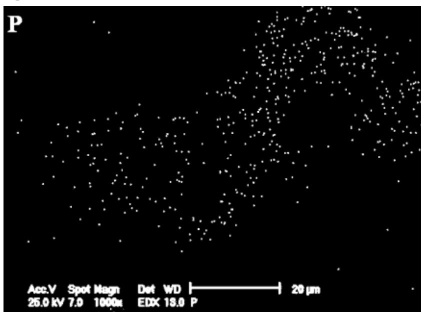
ث



ج



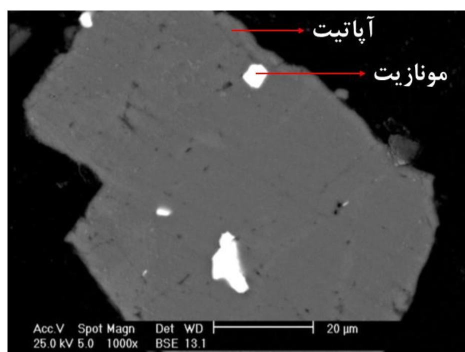
چ



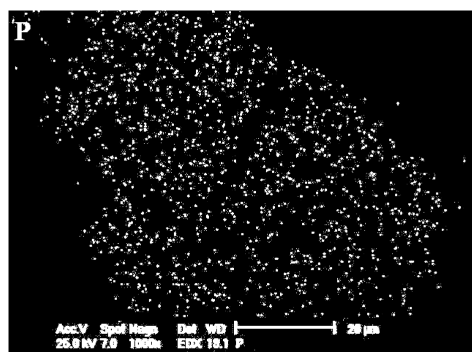
ح

شکل ۳ نتایج بررسی ها با میکروسکوپ الکترونی، الف) حضور یک ذره کانی مونازیت در کنار ذره‌های از کانی آپاتیت، ب) تصویر الف با بزرگ‌نمایی بیشتر، پ) نقشه توزیع آرسنیک در شکل ب، ت) نقشه توزیع سریم در شکل ب، ث) نقشه توزیع لانتانیم در شکل ب، ج) نقشه توزیع نئودیمیوم در شکل ب، چ) نقشه توزیع کلسیم در شکل ب، ح) نقشه توزیع فسفر در شکل ب.

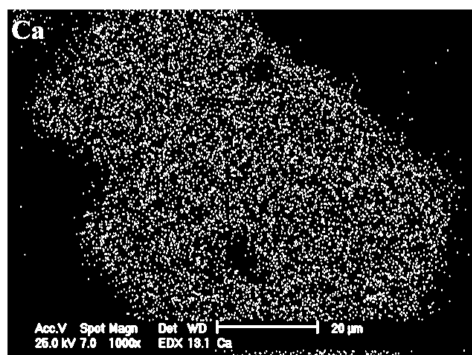
[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]



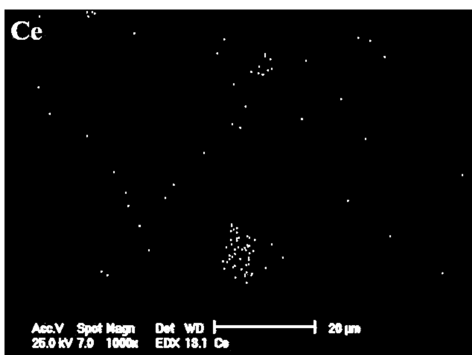
الف



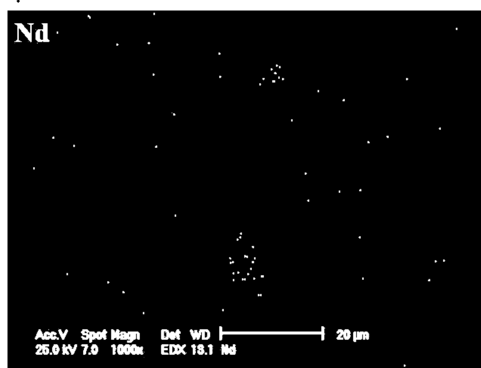
ب



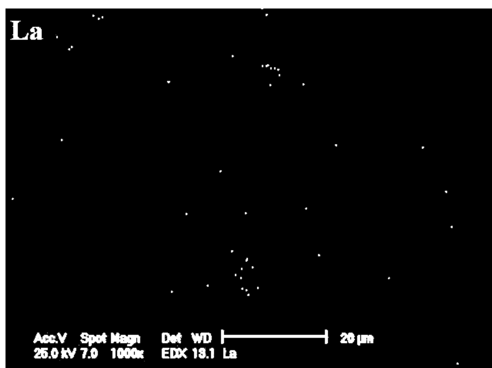
پ



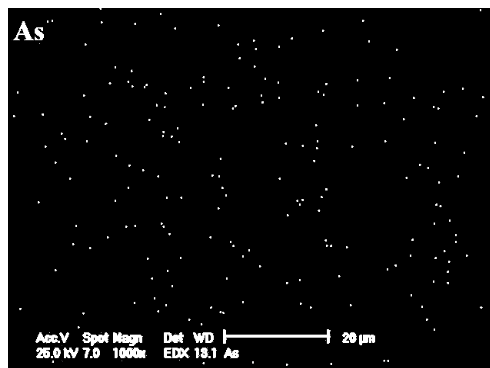
ت



ث



ج



چ

شکل ۴ نتایج بررسی با میکروسکوپ الکترونی: الف) ذره‌هایی از کانی مونازیت درون آپاتیت، ب) نقشه توزیع فسفر در شکل الف، پ) نقشه توزیع کلسیم در شکل الف، ت) نقشه توزیع سریم در شکل الف، ث) نقشه توزیع نئودیمیوم در شکل الف، ج) نقشه توزیع لانتانیم در شکل الف، چ) نقشه توزیع آرسنیک در شکل الف.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]

در شکل ۳ کانی خاکستری روشن و کانی کاملا روشن با اندازه حدود ۲۰ میکرون در کنار هم نشان داده شده‌اند. در شکل ۴ نیز ذرات کوچکتر از ۱۰ میکرون از کانی روشن درون کانی خاکستری دیده می‌شوند. نگاشت پرتوی x این تصاویر نشانگر حضور هم‌زمان فسفر و کلسیم در فاز تیره و نشان‌دهنده آپاتیت بودن کانی تیره است. ذرات روشن بدون کلسیم ولی دارای فسفر، سریم، نئودیمیوم و لانتانیوم هستند؛ از این رو کانی روشن دارای عناصر خاکی نادر مونازیت است. همچنین نگاشت پرتوی X عنصر خاکی نادر سریم، لانتانیم، نئودیمیم و آرسنیک نشان می‌دهد که هر دو کانی آپاتیت و مونازیت دارای مقداری از این عناصر هستند. افزون بر آپاتیت و مونازیت، مقدار کمی نیز دولومیت و گاهی باریت دیده گردید. همچنین تصاویر مختلف تهیه شده نشان می‌دهد که کانی آپاتیت در اندازه زیر ۱۰۰ میکرون آزاد می‌شود، ولی اندازه کانی مونازیت به ندرت به بیش از ۲۵ میکرون می‌رسد. به بیان دیگر، برای آزاد شدن آپاتیت به منظور جدایش به روش شناورسازی لازم است که نمونه خوراک (باطله‌های جدایش مغناطیسی شدت بالا) با آسیا گلوله‌ای تا ۱۰۰ درصد زیر ۱۰۰ میکرون خرد شود، اما آزادسازی مونازیت در عمل ممکن نیست.

همچنین کانی‌های آپاتیت و مونازیت دیده شده در تصاویر، با طیف‌سنجی EDX نیز تجزیه شیمیایی شدند که نتایج در جدول‌های ۴ و ۵ آورده شده است. چنانکه در جدول ۴ دیده می‌شود، افزون بر کلسیم، فسفر و اکسیژن به عنوان اجزای اصلی تشکیل‌دهنده آپاتیت، حدود ۳ درصد نیز فلوئور در ساختار آپاتیت وجود دارد و این نشان می‌دهد که آپاتیت موجود در این منطقه از نوع فلوئور آپاتیت است. مقدار کلسیم کمتر از مقدار نظری آن در ساختار آپاتیت (۳۹٫۷۴ درصد) بوده و این به احتمال بسیار ناشی از جایگزینی مقداری عناصر خاکی نادر سبک شامل سریم، لانتانیم، پراسئودیمیوم، نئودیمیم و عناصر خاکی نادر متوسط گادولینیم، دیسپرسیم و ساماریم و عنصر خاکی نادر سنگین ایتریم است. در جدول ۵ نیز نتایج طیف‌سنجی EDX کانی مونازیت آورده شده است. با توجه به مقدار کم کلسیم و مقدار بالای فسفر و عناصر خاکی نادر سریم، لانتانیم و نئودیمیم، به نظر می‌رسد که این کانی مونازیت باشد. البته طبیعی است که در شبکه مونازیت مقدار سایر عناصر خاکی نادر نیز نسبت به آپاتیت بیشتر است. نکته قابل توجه حضور مقدار بیشتر آرسنیک در کانی مونازیت نسبت به فلوئور آپاتیت است. در شکل ۵ نیز یک ذره به نسبت روشن تجزیه شده که نتایج آن در جدول ۶ ارائه شده است. با توجه به مقدار بالای باریم و گوگرد، این ذره می‌تواند باریت باشد که مقداری عناصر خاکی نادر به‌ویژه ایتریم و سریم و نیز عنصر آرسنیک در شبکه آن جایگزین باریم شده است. البته مقدار باریت در نمونه قابل‌توجه نیست، ولی بالا بودن مقدار عناصر خاکی نادر سریم و ایتریم در این نمونه می‌تواند ناشی از حضور آن‌ها در شبکه باریت افزون بر آپاتیت و مونازیت باشد. چنان که در جدول‌های ۴ و ۵ دیده می‌شود، مقدار آرسنیک در کانی مونازیت نسبت به فلوئور آپاتیت بیشتر است. همچنین در بیشتر ذرات مونازیت، مقدار سریم بیشتر از سایر عناصر خاکی نادر است. در برخی از ذرات نیز مقدار نئودیمیم بیشتر از بقیه است؛ از این رو، می‌توان گفت که مونازیت‌های موجود در نمونه مورد بررسی از نوع سریمی و نئودیمیمی است.

بحث

کانی‌شناسی

بر اساس جدول‌های ۴ و ۵، نمودار همبستگی بین کلسیم و مجموع عناصر خاکی نادر در فلوئور آپاتیت و نیز نمودار همبستگی بین فسفر و آرسنیک در فلوئور آپاتیت و مونازیت در شکل ۶ رسم شده است. چنان که دیده می‌شود، یک رابطه خطی منفی بین کلسیم و مجموع عناصر خاکی نادر در فلوئور آپاتیت و نیز یک رابطه خطی منفی با همبستگی به نسبت بالا بین فسفر و آرسنیک در فلوئور آپاتیت و مونازیت وجود دارد. این نشان می‌دهد که به احتمال بسیار عناصر خاکی نادر در شبکه کانی فلوئور آپاتیت و آرسنیک در شبکه کانی‌های فلوئور آپاتیت و مونازیت جایگزین شده‌اند. تا نیمی از عناصر جدول تناوبی می‌توانند در ساختار کانی آپاتیت جایگزین شوند و به این ترتیب، آپاتیت می‌تواند طی تشکیل یا دگرسانی گرمابی بعدی غنی از عناصر مختلف شود [۲۹، ۳۰].

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]

جدول ۴ نتایج طیف‌سنجی EDX تعدادی از ذرات کانی آپاتیت (%Wt)

عنصر / نقطه	P	Ca	As	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	O	F	Mg	Si	Gd	Dy	مجموع عناصر خاکی نادر
۱	۱۶٫۲۷	۳۶٫۴۹	۰٫۳۹	۰٫۸۵	۰٫۲۴	۰٫۳۵	۰٫۱۵	۰٫۲	۰٫۱۴	۳۸٫۸	۴٫۶۶	۰٫۰۸	۰٫۶۹	۰٫۱۲	۰٫۲۲	۲٫۲۷
۲	۱۵٫۹۵	۵۵٫۷۹	۰٫۶۷	۱٫۱۴	۱٫۱۱	۱٫۷۷	۰٫۶۸	۰٫۸۵	۰٫۲۴	۳۹٫۴	۳٫۲۶	۰٫۲۸	۰٫۷۷	۰٫۳۲	۰٫۲۳	۶٫۳۴
۳	۱۷٫۹۲	۴۹٫۳۸	۰٫۳۳	۰٫۹۸	۰٫۳۴	۰٫۵۵	۰٫۲۱	۰٫۲۸	۰٫۲۲	۳۸٫۶	۲٫۷۳	۰٫۰۳	۰٫۶۵	۰٫۲۶	۰٫۱۸	۳٫۰۲
۴	۱۵٫۰۳	۳۶٫۴۳	۰٫۹۵	۱٫۲۲	۱٫۱۴	۱٫۵۶	۰٫۷۸	۰٫۸۹	۰٫۳۲	۳۹٫۷	۵٫۶۳	۰٫۰۲	۱٫۵۹	۰٫۳۶	۰٫۲۶	۶٫۵۳
۵	۱۸٫۳۵	۵۶٫۷۸	۰٫۳۲	۰٫۴۵	۰٫۲	۰٫۲۵	۰٫۰۹	۰٫۱۹	۰٫۲۳	۳۹	۲٫۲۴	۰	۰٫۶۴	۰٫۲۲	۰٫۱۹	۱٫۸۲
۶	۱۸٫۴۹	۴۷٫۰۱	۰٫۵۳	۰٫۲۸	۰٫۰۹	۰٫۲	۰٫۰۸	۰٫۱۱	۰٫۰۳	۳۸٫۷	۳٫۶	۰	۰٫۷۴	۰٫۱	۰٫۱۶	۱٫۰۵
۷	۱۸٫۲۹	۵۶٫۷۳	۰٫۳۵	۰٫۴۵	۰٫۳۳	۰٫۶۳	۰٫۱	۰٫۳۴	۰٫۱۹	۳۹٫۱	۱٫۶۱	۰٫۰۳	۱	۰٫۱۲	۰٫۳۷	۲٫۵۳
۸	۱۵٫۹۴	۴۰٫۷۶	۰٫۸۴	۰٫۹۹	۱٫۰۹	۱٫۸۲	۰٫۴۲	۰٫۹۲	۰٫۲۵	۳۹٫۳	۴٫۵۸	۰	۱٫۲۲	۰٫۴۱	۰٫۳۹	۶٫۲۹
۹	۱۷٫۹۹	۴۹٫۴۵	۰٫۳۵	۰٫۱۹	۰٫۱۶	۰٫۲۶	۰٫۲	۰٫۰۶	۰٫۱۶	۳۸٫۶	۳٫۰۷	۰	۰٫۸۴	۰٫۲۵	۰٫۲۳	۱٫۵۱
۱۰	۱۶٫۹۵	۴۴٫۶	۰٫۴۷	۰٫۳۴	۰٫۳۷	۰٫۶۷	۰٫۱۵	۰٫۲۴	۰٫۱۵	۳۸	۴٫۱۲	۰	۰٫۶۱	۰٫۱	۰٫۲	۲٫۲۲
۱۱	۱۷٫۰۵	۴۴٫۵۱	۰٫۴۲	۰٫۷۷	۰٫۶۵	۰٫۸۵	۰٫۲۴	۰٫۴۹	۰٫۲۲	۳۸٫۶	۳٫۵۴	۰	۰٫۸۳	۰٫۲۷	۰٫۲۷	۳٫۷۶
۱۲	۱۶٫۶۳	۴۴٫۶۱	۰٫۶۸	۰٫۵۴	۰٫۵۳	۰٫۷۳	۰٫۱۲	۰٫۳۴	۰٫۱۴	۳۸٫۷	۳٫۵۲	۰	۰٫۷۳	۰٫۲۲	۰٫۲۶	۲٫۸۸
۱۳	۱۸٫۰۴	۵۶٫۴۲	۰٫۴۳	۰٫۴۴	۰٫۴۱	۰٫۵۹	۰٫۱۲	۰٫۳۲	۰٫۲۴	۳۷٫۹	۳٫۸۸	۰	۰٫۵۴	۰٫۲۲	۰٫۲۳	۲٫۵۷
۱۴	۱۵٫۳۱	۳۷٫۲۲	۰٫۸۲	۰٫۵۱	۰٫۴۲	۰٫۵۱	۰٫۱۲	۰٫۲۵	۰٫۱۴	۳۸٫۶	۳٫۵۶	۰٫۰۶	۰٫۶۶	۰٫۲۹	۰٫۳۱	۲٫۵۵
۱۵	۱۵٫۶	۵۵٫۶۷	۰٫۷۸	۰٫۶۱	۰٫۴۵	۰٫۷۳	۰٫۱۷	۰٫۳۹	۰٫۲۳	۳۹٫۳	۳٫۴۱	۰	۰٫۳۱	۰٫۲۷	۰٫۲۷	۳٫۱۲
۱۶	۱۶٫۲۵	۵۹٫۳۲	۰٫۷۴	۰٫۴	۰٫۴۲	۰٫۶۹	۰٫۱۸	۰٫۲۴	۰٫۱۸	۳۸٫۲	۴٫۳۱	۰٫۰۷	۱٫۳۹	۰٫۲۱	۰٫۲۲	۲٫۵۴
۱۷	۱۵٫۲۱	۳۶٫۱۴	۰٫۹	۰٫۶۶	۰٫۶۴	۰٫۷۹	۰٫۳۲	۰٫۵۹	۰٫۱۹	۳۹٫۱	۳٫۷۳	۰٫۰۳	۱٫۱۲	۰٫۳۱	۰٫۲۹	۳٫۷۹
۱۸	۱۴٫۸۹	۳۶٫۵۳	۰٫۹۸	۰٫۷۴	۰٫۷۲	۰٫۹۸	۰٫۳۳	۰٫۷۱	۰٫۳۱	۳۹٫۶	۵٫۰۲	۰٫۰۲	۱٫۵۹	۰٫۳۵	۰٫۳۶	۴٫۵
۱۹	۱۶٫۷۴	۴۵٫۲۷	۰٫۴۴	۰٫۸۴	۰٫۸۴	۱٫۲۱	۰٫۴۸	۰٫۸۳	۰٫۴۱	۳۸٫۷	۳٫۸۲	۰٫۰۸	۱٫۳۴	۰٫۳۴	۰٫۴۲	۵٫۳۷
۲۰	۱۷٫۸۲	۵۱٫۹۵	۰٫۳۴	۰٫۳۶	۰٫۲۹	۰٫۴۵	۰٫۱۲	۰٫۲۲	۰٫۲۳	۳۹	۲٫۰۹	۰	۰٫۶۴	۰٫۲۲	۰٫۱۹	۲٫۰۸
۲۱	۱۸٫۱۲	۴۷	۰٫۲۸	۰٫۳۱	۰٫۲۹	۰٫۵۷	۰٫۱۱	۰٫۲۱	۰٫۱۲	۳۸٫۷	۳٫۵۷	۰	۰٫۷۴	۰٫۱۱	۰٫۱۷	۱٫۸۹
۲۲	۱۷٫۹۳	۴۸٫۶۹	۰٫۳۳	۰٫۶۴	۰٫۵۴	۰٫۷۷	۰٫۲۳	۰٫۳۴	۰٫۲۸	۳۸٫۸	۲٫۵۴	۰٫۰۳	۱	۰٫۲۲	۰٫۳۸	۳٫۴
۲۳	۱۴٫۸۷	۳۶٫۴۴	۰٫۹۵	۰٫۷۱	۰٫۳۲	۰٫۵۵	۰٫۱۱	۰٫۲۴	۰٫۱۲	۳۸٫۱	۴٫۴۱	۱٫۹۷	۱٫۶۱	۰٫۱۶	۰٫۳۸	۲٫۶
۲۴	۱۷٫۱۵	۴۳٫۶۲	۰٫۳۱	۰٫۵۹	۰٫۲۳	۰٫۴۲	۰٫۰۹	۰٫۱۶	۰٫۲۳	۳۸٫۹	۲٫۲۱	۰	۰٫۵۵	۰٫۲۴	۰٫۲۱	۲٫۱۷
۲۵	۱۷٫۶۹	۵۰٫۲۱	۰٫۳۵	۰٫۵۸	۰٫۵۶	۰٫۷۶	۰٫۲۴	۰٫۳۴	۰٫۰۵	۳۹٫۱	۱٫۷۴	۰	۰٫۶۷	۰٫۴۳	۰٫۴۱	۳٫۳۷

جدول ۵ نتایج طیف‌سنجی EDX تعدادی از ذرات کانی مونازیت (Wt%)

عنصر / نقطه	P	Ca	As	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	O	F	Mg	Si	Gd	Dy	مجموع عناصر خاکی نادر
۱	۱۰٫۲۴	۱۰٫۲۹	۱٫۴۱	۲٫۲۹	۸٫۹۷	۳۸٫۰۳	۱۲٫۶۷	۰	۰	۱۷٫۵	۰	۰	۴٫۵۱	۰٫۰۸	۰٫۲۷	۶۲٫۳۱
۲	۹٫۸۷	۹٫۹۴	۱٫۲۴	۰٫۸۸	۹٫۴۹	۴۱٫۴۱	۱۳٫۷۴	۰٫۱	۰٫۰۵	۱۵٫۵	۰	۰	۴٫۴۹	۰٫۱۴	۰٫۱۶	۶۵٫۹۷
۳	۱۲٫۰۹	۲٫۵۷	۰٫۷۵	۱٫۷۴	۲٫۱	۲۲٫۱۱	۴٫۷۵	۲۵٫۵۸	۸٫۱۳	۸٫۱	۰	۰	۲٫۵۵	۴٫۹۹	۱٫۶۷	۷۱٫۰۷
۴	۱۱٫۱۵	۳۲٫۷۲	۱٫۴۳	۲٫۱۲	۹٫۷۹	۲۷٫۱۱	۳٫۰۵	۱۲٫۱۸	۲٫۰۹	۲۵٫۲	۰	۰	۱٫۵	۱٫۱	۰٫۶۳	۵۸٫۰۷
۵	۸٫۴۵	۱۴٫۳۲	۱٫۶۱	۱٫۳۱	۶٫۶۳	۲۲٫۱۶	۴٫۹۷	۱۲٫۸۸	۱٫۳	۱۷٫۵	۰٫۰۱	۳٫۱۶	۵٫۸۶	۰٫۸۱	۰٫۴۸	۵۰٫۵۷
۶	۷٫۵۵	۶٫۸۹	۲٫۲۷	۱٫۷۴	۹٫۲۱	۳۶٫۶۹	۶٫۷۶	۱۷٫۱۳	۳٫۲۱	۳٫۱	۰	۰٫۰۱	۱٫۴۷	۲٫۵۹	۱٫۳۷	۷۸٫۷
۷	۱۴٫۸۱	۵٫۴۴	۰٫۶۷	۱٫۰۸	۱۲٫۱۲	۲۴٫۸۶	۲٫۰۱	۴٫۹۱	۰٫۶۳	۳۰٫۷	۰	۰٫۰۱	۱٫۸۸	۰٫۶۱	۰٫۴۵	۴۶٫۶۷
۸	۱۵٫۱۵	۲٫۵۶	۰٫۵۷	۱٫۲۴	۸٫۶۶	۲۶٫۱۵	۳٫۲۴	۱۱٫۱۶	۲٫۰۸	۲۳٫۲	۰	۰	۱٫۴۲	۱٫۳۹	۰٫۹۸	۵۴٫۹
۹	۱۰٫۷۳	۱۰٫۲۹	۱٫۳۶	۱٫۱۶	۱۲٫۳	۳۴٫۲۳	۵٫۲۳	۱۴٫۷۲	۲٫۴۳	۴٫۳	۰	۰	۰٫۷	۲٫۱۷	۱٫۳۵	۷۳٫۵۹
۱۰	۹٫۱۹	۶٫۷۴	۱٫۴۷	۰٫۹۱	۱۰٫۱۲	۳۱٫۰۴	۵٫۶۲	۱۸٫۲۱	۴٫۴	۱٫۷	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰٫۳۹	۴٫۶۱	۲٫۱۶	۷۷٫۰۷
۱۱	۸٫۸۸	۴٫۰۶	۱٫۶۴	۰٫۹۹	۱۱٫۶	۲۳٫۱۵	۵٫۰۳	۱۲٫۰۳	۲٫۰۱	۱۳٫۳	۰	۱٫۵۲	۱٫۵۹	۱٫۴۹	۰٫۹۷	۶۶٫۲۷
۱۲	۸٫۶۲	۷٫۵۳	۱٫۸۲	۲٫۴	۲٫۷۹	۲۰٫۸۳	۶٫۲۸	۲۸٫۲۴	۷٫۶۶	۴٫۱	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰٫۱۸	۴٫۶۲	۱٫۸۴	۷۴٫۶۶
۱۳	۸٫۹۸	۵٫۱۲	۱٫۶۷	۲٫۸۹	۸٫۹۷	۳۸٫۰۳	۱۲٫۶۷	۰	۰	۱۷٫۹	۰	۰	۴٫۵۱	۰٫۰۸	۰٫۲۷	۶۲٫۹۱
۱۴	۱۱٫۳۱	۵٫۴۳	۱٫۲۴	۱٫۴۷	۱٫۰۱	۳۲٫۷۲	۱٫۹۴	۰	۰	۳۷٫۴	۳٫۳۵	۱٫۲۸	۱٫۶۹	۰	۰٫۲۳	۳۷٫۳۷
۱۵	۱۰٫۲۱	۲٫۴۹	۱٫۵۲	۱٫۷۳	۹٫۴۹	۴۱٫۴۱	۱۳٫۷۴	۰	۰	۱۴٫۱	۰	۰	۴٫۴۹	۰٫۱۴	۰٫۱۶	۶۶٫۶۷
۱۶	۱۴٫۰۹	۵٫۴۴	۰٫۴۲	۱٫۳۶	۲٫۱	۲۲٫۱۱	۴٫۷۵	۲۵٫۵۸	۸٫۱۳	۶٫۸	۰	۰	۲٫۵۵	۴٫۹۹	۱٫۶۷	۷۰٫۶۹
۱۷	۱۶٫۱۵	۲٫۵۱	۰٫۳۵	۱٫۴۱	۹٫۳۶	۲۶٫۱۱	۳٫۰۵	۱۱٫۱۸	۲٫۰۹	۲۴٫۴	۰	۰	۱٫۵	۱٫۱	۰٫۶۳	۵۴٫۹۳
۱۸	۱۳٫۳۴	۵٫۳۴	۰٫۶۳	۰٫۹۴	۲٫۱	۲۲٫۰۳	۴٫۷۴	۲۵٫۵	۸٫۱۱	۷٫۳	۰	۰	۲٫۵۲	۴٫۹۷	۱٫۶۶	۷۰٫۰۵
۱۹	۱۳٫۵۵	۲٫۴۹	۰٫۵۹	۲٫۹۸	۹٫۲۳	۲۵٫۷۳	۳٫۱۷	۱۱٫۰۱	۲٫۰۵	۲۵٫۸	۰	۰	۱٫۳۱	۱۱٫۱	۰٫۷۴	۵۶٫۰۲
۲۰	۱۳٫۰۷	۵٫۰۲	۰٫۶۶	۲٫۰۳	۱۱٫۹۹	۲۴٫۵۸	۲	۴٫۸۶	۰٫۶۳	۳۲٫۱	۰	۰	۱٫۸	۰٫۶۱	۰٫۴۵	۴۷٫۱۵
۲۱	۱۰٫۳۹	۱۰٫۱	۱٫۳۶	۰٫۴۴	۱۲٫۳۱	۳۴٫۲۶	۵٫۱۹	۱۴٫۷	۲٫۴۳	۴٫۳	۰	۰	۱٫۸	۲٫۱۸	۱٫۳۹	۷۲٫۹
۲۲	۱۲٫۵۷	۲٫۲۳	۱٫۱۱	۱٫۷۴	۱۱٫۹۲	۳۱٫۸	۴٫۳۶	۱۲٫۳۳	۲٫۴۳	۱۴٫۳	۰٫۰۱	۰	۱٫۱۱	۲٫۳۲	۰٫۸۶	۶۷٫۷۶

جدول ۶ نتایج طیف‌سنجی EDX ذرات کانی باریت (Wt%).

عنصر	O	Ba	S	P	Ca	Si	La	Ce	Dy	Y	Sm	Eu	Gd	As
درصد	۲۵٫۲۶	۵۱٫۹۸	۱۴٫۰۳	۰٫۳۵	۱٫۰۲	۲٫۲۳	۰٫۳۱	۰٫۷۳	۰٫۴۰	۱٫۵۶	۰٫۲۸	۰٫۲۵	۰٫۴۲	۱٫۱۷

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]

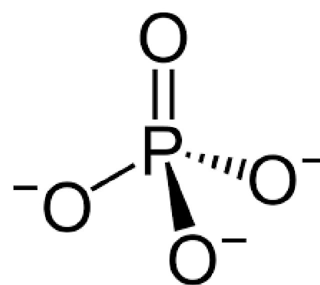
همه عناصر خاکی نادر سه ظرفیتی هستند به جز سریم و یوروپیوم که به ترتیب می‌توانند به صورت ۴ و ۲ ظرفیتی (Ce^{4+},Eu^{2+}) نیز وجود داشته باشند. چنان که در جدول ۷ آورده شده است، شعاع یونی بیشتر عناصر خاکی نادر سه ظرفیتی نزدیک ۱Å و بسیار نزدیک به شعاع یونی Ca^{2+} است. عناصر خاکی نادر الکترون دهنده هستند از این رو ترکیب‌های آن‌ها به طور معمول به صورت یونی بوده و شامل اکسیدها، هالیدها، کربنات‌ها، فسفات‌ها و سیلیکات‌ها هستند. از آن‌جا که شعاع یونی عناصر خاکی نادر به نسبت بزرگ است، واکنش‌های جانشینی اغلب شامل کاتیون‌های بزرگ چون کلسیم است [۳۱]. از این رو در نمونه مورد بررسی، عناصر خاکی نادر به دلیل نزدیک بودن شعاع اتمی به شعاع یون Ca^{2+} در ترکیب آپاتیت، می‌توانند به مقدار قابل توجهی جایگزین کلسیم در ساختار آن شوند. این واکنش جانشینی که یک نوع نقص بلوری محسوب می‌شود، می‌تواند در بسیاری از ذخایر فسفات رخ داده و منجر به تولید عناصر خاکی نادر به عنوان محصول جانبی گردد. البته گاهی نیز ممکن است برای پرعیارسازی یک عنصر ویژه از عناصر خاکی نادر، آپاتیت را تنها برای برداشت آن استخراج و پرعیار کنند (مثل کانسار سانگو هیل) [۳۲].

در مورد جایگزینی آرسنیک در فلوئور آپاتیت و مونازیت نیز می‌توان به این نکته توجه کرد که آرسنات (AsO_4^{-3} با طول پیوند As—O برابر با ۱٫۶۹ آنگستروم) و فسفات (PO_4^{-3} با طول پیوند P—O برابر با ۱٫۵۳ آنگستروم) ساختار هندسه چاروجهی مشابهی دارند (شکل ۷) و با وجود اختلاف قابل توجه در شعاع یونی As^{5+} (۰٫۳۴ آنگستروم) و P^{5+} (۰٫۱۷ آنگستروم)، آرسنیک می‌تواند جایگزین فسفر در آپاتیت و مونازیت شود [۱۵]. این جایگزینی می‌تواند ناشی از اختلاف الکترون کشانی بیشتر As—O (۱٫۵) نسبت به P—O (۱٫۴) باشد که نشانگر تمایل بیشتر اکسیژن برای تشکیل پیوند با آرسنیک در مقایسه با فسفر است. از این رو، در صورت حضور آرسنیک در محیط تشکیل آپاتیت، آرسنیک با تشکیل پیوند As—O وارد ساختار آپاتیت می‌شود.

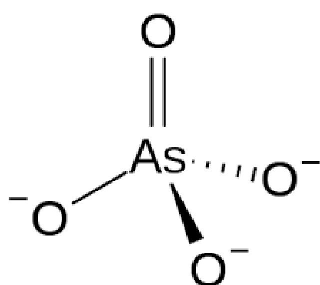
با توجه به جایگزینی‌های انجام شده در آپاتیت و مونازیت کانسنگ چادرملو، فرمول شیمیایی این کانی‌ها می‌توانند به طور تقریبی به ترتیب $Ca_{5-x}(REE)_x(P_{1-y}As_yO_4)_3F$ و $(Ce, La, Nd, Y)P_{1-x}As_xO_4$ باشند. البته از آنجا که در برخی نقاط مقدار سریم و در نقاطی دیگر مقدار نئودیمیم بیشتر از سایر عناصر خاکی نادر است، لذا مونازیت موجود در کانسنگ چادرملو اغلب از نوع سریمی و گاهی نئودیمیمی است.

جدول ۷ شعاع یونی کلسیم و عناصر خاکی نادر [۳۱].

نماد	Y^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{2+}	Eu^{3+}
شعاع یونی (Å)	۱٫۰۲	۱٫۱۶	۱٫۱۴	۰٫۸۷	۱٫۱۳	۱٫۱۱	۱٫۰۸	۱٫۲۵	۱٫۰۷
نماد	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}	Ca^{2+}
شعاع یونی (Å)	۱٫۰۵	۱٫۰۴	۱٫۰۳	۱٫۰۲	۱	۰٫۹۹	۰٫۹۹	۰٫۹۸	۱٫۰۶



الف



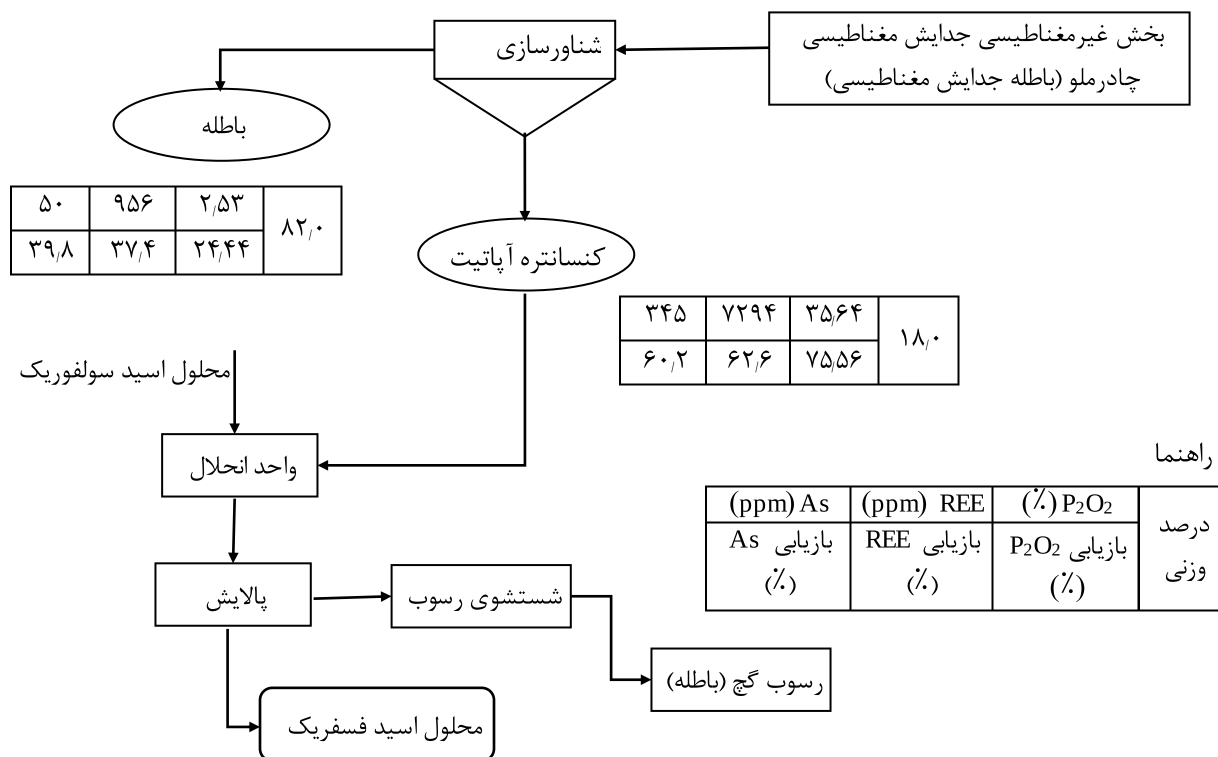
ب

شکل ۷ ساختار چاروجهی یون‌های الف) فسفات و ب) آرسنات [۳۳].

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]

جداسازی

چنان که در شکل ۸ نشان داده شده است، با انجام شناورسازی طی چند مرحله بر باطله‌های برآمده از فرآیند پرعیارسازی کانسنگ آهن چادرملو، حدود ۷۵ درصد فسفر و یا کانی فلوئور آپاتیت از آن جدا شده و به کنسانتره آپاتیت منتقل می‌شود. بخش عمده فسفر به صورت کانی فلوئور آپاتیت بوده و مقدار بسیار کمی از آن نیز به نظر به صورت کانی مونازیت است. هرچند مونازیت مهم‌ترین کانی عناصر خاکی نادر محسوب می‌شود؛ ولی با توجه به مقدار کم آن در خوراک و محصول‌های شناورسازی، این کانی منبع اصلی عناصر خاکی نادر نیست؛ بلکه فلوئور آپاتیت می تواند خاستگاه اصلی این عناصر باشد که در شبکه آن جایگزین کلسیم شده‌اند. در بررسی‌های کانی-شناسی، هیچ نوع کانی مربوط به آرسنیک شناسایی نشد و به نظر می‌رسد که آرسنیک نیز با جایگزینی به‌جای فسفر در شبکه کانی فلوئور آپاتیت قرار گرفته است. از این رو با توجه به نبود کانی مستقل در باطله‌های جدایش مغناطیسی، جداسازی عناصر خاکی نادر و آرسنیک پیش از شناورسازی فلوئور آپاتیت ممکن‌نیست، بلکه بخش عمده این عناصر به کنسانتره آپاتیت منتقل می‌شود که بازیابی آن‌ها تنها به روش‌های شیمیایی (هیدرومتالورژی) امکان‌پذیر است. محلول به دست آمده از انحلال کنسانتره برای تهیه اسید فسفریک افزون بر عناصر خاکی نادر و آرسنیک مقدار قابل‌توجهی فلوئور نیز دارد؛ هرچند که تعیین مقدار آن با طیف‌سنجی‌های XRF و ICP میسر نبود، ولی حضور آن با طیف‌سنجی‌های XRD و EDX تایید شد. از این رو از کنسانتره آپاتیت افزون بر محصول اصلی به عنوان اسید فسفریک، می‌توان محصول‌های جانبی دیگر نیز تولید کرد. با توجه به ارزش و کاربردهای راهبردی عناصر خاکی نادر از یک سو و نیاز کشور به این عناصر و تولید نشدن آن‌ها در داخل از سوی دیگر، ضرورت و اهمیت بازیابی این عناصر از محلول اسید فسفریک دوچندان است. بازیابی این عناصر با روش‌های ترسیب، استخراج حلالی و تبادل یونی ممکن است. فلوئور از جمله چند آنیون با ارزش موجود در محلول است که می‌تواند به روش‌های شیمیایی از محلول جدا شود. پس از جداسازی محصول‌های جانبی با ارزش از محلول، می‌توان آرسنیک را حذف کرد که اقتصادی‌ترین و ساده‌ترین روش برای این کار فرآیند ترسیب است. با جداسازی عناصر یاد شده از محلول، افزون بر بهبود کیفیت اسید فسفریک و کاهش مشکل‌های زیست‌محیطی، می‌توان محصول‌های جانبی با ارزشی شامل ترکیب‌های عناصر خاکی نادر، فلوئور و آرسنیک (چون سولفید آرسنیک که در پزشکی کاربرد دارد) نیز تولید کرد. امکان این عملیات در پژوهش‌های آتی بررسی می‌گردد.



شکل ۸ موازنه جرم در شمای ساده شده عملیات واحد شناورسازی.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]

برداشت

- کانی اصلی فسفر در باطله‌های مورد بررسی فلوئور آپاتیت است که برای تولید اسید فسفریک استفاده می‌شود.
- تقریبا همه عناصر خاکی نادر در نمونه‌های مورد بررسی وجود دارند، ولی مهم‌ترین آنها با مقدار قابل‌توجه سریم، لانتانیم، نئودیمیم و ایتریم هستند.
- عناصر خاکی نادر موجود در باطله جدایش مغناطیسی به دو صورت است؛ به نظر می‌رسد که مقداری از آن به صورت کانی مونازیت است و بخشی از آن نیز به احتمال بسیار به صورت جایگزینی به جای کلسیم در شبکه کانی فلوئور آپاتیت قرار دارد. با توجه به مقدار کم کانی مونازیت، منبع اصلی عناصر خاکی نادر همان کانی فلوئور آپاتیت است.
- هیچ کانی دارای آرسنیک در نمونه‌های مورد بررسی دیده نشد و به نظر می‌رسد که آرسنیک در شبکه کانی‌های فلوئور آپاتیت و مونازیت حضور دارد که به احتمال بسیار جایگزین بخشی از فسفر موجود در این کانی‌ها شده است. هرچند مقدار آرسنیک در مونازیت بیشتر است، اما به دلیل مقدار ناچیز مونازیت در مقایسه با سایر کانی‌ها، منبع اصلی آرسنیک نیز فلوئور آپاتیت است.
- با توجه به نبود کانی مستقل و قابل توجه از عناصر خاکی نادر و آرسنیک در باطله‌های جدایش مغناطیسی، جداسازی این عناصر پیش از شناورسازی آپاتیت ممکن نبوده و جدایش آن‌ها تنها پس از انحلال کنسانتره آپاتیت میسر است.
- با جداسازی فلوئور، عناصر خاکی نادر و آرسنیک از محلول واحد تولید اسید فسفریک، ضمن کاهش مشکل‌های زیست-محیطی، می‌توان افزون بر اسید فسفریک با خلوص بالا، محصول‌های جانبی باارزش دیگر نیز (ترکیب‌های فلوئور، عناصر خاکی نادر و آرسنیک) تولید کرد.

قدردانی

بدین وسیله نویسندگان از شرکت میراث کویر و دانشگاه صنعتی امیرکبیر به خاطر حمایت‌های مالی و معنوی از این تحقیق تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] Palsson B., Martinsson O., Wanhainen C., Fredriksson A., *"Unlocking Rare Earth Elements from European Apatite-Iron Ores,"*, 1_{st} European Rare Earth Resources Conference, 2014.

[2] Parák T., *"Rare Earths in the Apatite Iron Ores of Lappland Together With Some Data About the Sr, Th and U Content of These Ores"*, Economic Geology, vol. 68, pp. 210–221, 1973.

[3] Soltani F., Abdollahy M., Petersen J., Ram R., Becker M., Koleini S,. Moradkhani D., *"Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate: Part I: Direct baking of the concentrate"*, Hydrometallurgy, vol. 177, pp. 66–78, May 2018, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.02.014.

[4] Soltani F., Abdollahy M., Petersen J., Ram R., Koleini S., Moradkhani D., *"Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate: Part II: Selective leaching of calcium and phosphate and acid baking of the residue",* Hydrometallurgy, vol. 184, pp. 29–38, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.12.024.

[5] Davoodpour M., *"A look at the Phosphate Industry in the World and Iran's Opportunities in Developing the Value Chain of this Mineral Material (In Persian)*", Journal of Science and Technology Construction, vol. 1, no. 1, pp. 51-64, December 2020.

[6] Ebadi H., Pourghahremani P., *"Optimization of apatite flotation from Urumia Qara-aghaj polymetallic deposit (In Persian)*", Journal of Mining Engineering, vol. 10, no. 29, pp. 81-94, February 2016, dor: 20.1001.1.17357616.1394.10.29.7.4.

[7] Mehdilo A., Irannajad M., *"Characterization of rear earth elements sources in the iron ores by scanning electron microscopy",* 3_{th} national conference of laboratory equipment and technologies, Ardabil, Iran, 2022.

[8] Arasteh A., Rezai B., Mehdilo A., *"Characterization of rare earths elements in tailings of Choghart iron ore processing plant"*, 9_{th} Iranian Mining Engineering Conference and 6th International Mine & Mining Industries Congress, 2021.

[9] Gharabaghi M., Irannajad M., Noaparast M., *"A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching"*, Hydrometallurgy, vol. 103, no. 1–4, pp. 96–107, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.hydromet.2010.03.002.

[10] Kawatra S. K., Carlson J. T., *"Beneficiation of Phosphate Ore"*, in EBSCO ebook academic collection, Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Incorporated, 2014.

[11] Mehdilo A., Irannajad M., *"Mineralogical studies of apatites of Gara-aghaj deposit from mineral processing viewpoint"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, vol. 20, no. 1, 2012.

[12] Ptáček P., *"Phosphate Rocks"*, in Apatites and their Synthetic Analogues - Synthesis, Structure, Properties and Applications, InTech, 2016. doi: 10.5772/62214.

[13] Elliott J. C., Wilson R. M., Dowker S. E. P., *"Apatite structures"*, Advances in X-ray Analysis, vol. 45, pp. 172–181, 2002.

[24] Bonyadi Z., Davidson G. J., Mehrabi B., Meffre S., Ghazban F., *"Significance of apatite REE depletion and monazite inclusions in the brecciated Se–Chahun iron oxide–apatite deposit, Bafq district, Iran: Insights from paragenesis and geochemistry"*, Chem Geol, vol. 281, no. 3–4, pp. 253–269, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.chemgeo.2010.12.013.

[25] Mokhtari M., Zadeh G., Emami M., *"Genesis of iron-apatite ores in Posht-e-Badam Block (Central Iran) using REE geochemistry"*, Journal of Earth System Science, vol. 122, no. 3, pp. 795–807, Jun. 2013, doi: 10.1007/s12040-013-0313-z.

[26] Teimouri S., Ghorbani M., Modabberi S., *"Petrography and mineral chemistry of metasomatites related to Iron-Apatite mineralization in Kiruna-type deposits in the Bafq region with a focus on Choghart and Chadormalu mining district, Central Iran"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, vol. 30, no. 4, 2022, doi: 10.52547/ijcm.30.4.667.

[27] Ashrafi A., Rahimisadegh R., *"Preparation of geological model of Chadormalu iron ore mine using Rockwork16 software (In Persian)*", National Conference of Mineral Sciences, September 2014.

[28] Tahri A., Dehghani A., Kafiri GH,. *"Investigation of the performance of medium-intensity magnetic separators of Chadormalu processing plant (In Persian)*", National Congress of Iron and Steel Industries, March 2015.

[29] Hughes J. M., *"The many facets of apatite"*, American Mineralogist, vol. 100, no. 5–6, pp. 1033–1039, May 2015, doi: 10.2138/am-2015-5193.

[30] Broom-Fendley S., Brady A. E., Wall F., Gunn G., Dawes W., *"REE minerals at the Songwe Hill carbonatite, Malawi: HREE-enrichment in late-stage apatite"*, Ore Geol Rev, vol. 81, pp. 23–41, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.oregeorev.2016.10.019.

[31] Hoshino M., Sanematsu K., Watanabe Y., *"REE Mineralogy and Resources"*, 2016, pp. 129–291. doi: 10.1016/bs.hpcre.2016.03.006.

[32] Wall F., Rollat A., Pell R. S., *"Responsible Sourcing of Critical Metals"*, *Elements*, vol. 13, no. 5, pp. 313–318, Oct. 2017, doi: 10.2138/gselements.13.5.313.

[33] Liu W., et al., *"Arsenic in hydrothermal apatite: Oxidation state, mechanism of uptake, and comparison between experiments and nature"*, Geochim Cosmochim Acta, vol. 196, pp. 144–159, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.gca.2016.09.023.

[14] Santana R., Farnese A., Fortes M., Ataide C., Barrozo M., *"Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation"*, Sep Purif Technol, vol. 64, no. 1, pp. 8–15, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.09.004.

[15] Liu W, .*et al.*, *"Arsenic in hydrothermal apatite: Oxidation state, mechanism of uptake, and comparison between experiments and nature"*, Geochim Cosmochim Acta, vol. 196, pp. 144–159, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.gca.2016.09.023.

[16] McConnell D., *Apatite*. Vienna: Springer Vienna, 1973. doi: 10.1007/978-3-7091-8314-4.

[17] Owens C. L., Nash G. R., Hadler K., Fitzpatrick R. S., Anderson C. G., Wall F., *"Apatite enrichment by rare earth elements: A review of the effects of surface properties"*, Adv Colloid Interface Sci, vol. 265, pp. 14–28, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.cis.2019.01.004.

[18] Krneta S., Ciobanu C. L., Cook N. J., Ehrig K., Kontonikas-Charos A., *"Rare Earth Element Behaviour in Apatite from the Olympic Dam Cu–U–Au–Ag Deposit, South Australia",* Minerals, vol. 7, no. 8, p. 135, Aug. 2017, doi: 10.3390/min7080135.

[19] Adib A., Ahmadi R., Rahimi E., *"The recovery of rare-earth elements from apatite concentrate by acid and digestion-water leaching processes in morvarid iron mine, Iran",* Journal of Mining Science, vol. 57, no. 1, pp. 131–143, Jan. 2021, doi: 10.1134/S1062739121010142.

[20] Battsengel A., Batnasan A., Narankhuu A., Haga K., Watanabe Y., Shibayama A., "*Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation"*, Hydrometallurgy, vol. 179, pp. 100–109, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.05.024.

[21] Ren J., Song S., Lopez-Valdivieso A., Lu S., "*Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant",* Int J Miner Process, vol. 59, no. 3, pp. 237–245, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0301-7516(99)00075-7.

[22] Foerster H., Jafarzadeh A., *"The Bafq mining district in central Iran; a highly mineralized Infracambrian volcanic field"*, Economic Geology, vol. 89, no. 8, pp. 1697–1721, Dec. 1994, doi: 10.2113/gsecongeo.89.8.1697.

[23] Jami M., Dunlop A. C., Cohen D. R., *"Fluid Inclusion and Stable Isotope Study of the Esfordi Apatite-Magnetite Deposit, Central Iran"*, Economic Geology, vol. 102, no. 6, pp. 1111–1128, Sep. 2007, doi: 10.2113/gsecongeo.102.6.1111.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.669]